

稀有气体同位素质谱计及其在地球化学中的应用研究

李兆丽^{1,2}, 胡瑞忠¹, 彭建堂¹, 毕献武¹

(1. 中国科学院地球化学研究所矿床地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550002; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要: 稀有气体同位素质谱计根据不同荷质比的离子在同一磁场下偏转角度不同的原理, 可以测定稀有气体多种同位素的比值及含量。文章简述了近年来稀有气体同位素质谱计的研制现状及其在气体样品、固体样品、水样、同位素定年及地质灾害五方面的地球化学应用现状, 并指出了当前在仪器本身及其应用方面还存在的问题及发展趋势。

关键词: 稀有气体; 同位素; 质谱计

中图分类号: P599

文献标识码: A

稀有气体具有稳定性好、在地球各圈层中具有不同的特征同位素比值^[1-2]等特性, 已被作为一类天然示踪剂广泛应用于地学研究的各个领域^[3-7]。稀有气体在地球化学研究中, 不仅已在许多方面取得了重要的成果, 而且近年来还开拓了不少新的研究领域, 如 1995 年, Xu^[8]首次将重稀有气体 Xe 及其同位素用于烃类天然气的研究。与快速发展的地球化学学科相比, 在稀有气体同位素质谱计方面, 仍存在仪器设备相对落后及分析技术还不健全等缺点, 阻碍了稀有气体在地学及更广领域的应用和发展。如 He 是一种具有极强的渗透和扩散能力的深源物质。它的释放不仅与地幔物质上涌及放射性衰变有关, 而且与地壳岩石的破裂及地壳温度、压力、湿度等条件的变化也密切相关。因此, 国内外专家一致认为, He 可能是映震最灵敏的元素。但由于目

前用于测试 He 同位素的质谱计复杂而笨重, 且操作与维护都较困难, 所以很难广泛应用于震情监测之中。因此, 加强对稀有气体同位素质谱计及其应用方面的研究具有非常重要的意义。其一, 可以为地学研究、地震检测及机理研究、核环境检测、石油勘探及成因研究提供测试手段^[9]。其二, 可以获得更大研究范围的稀有气体浓度和同位素组成的基础性数据。其三, 可以缩小我国与国外在稀有气体同位素实验技术上的差距, 推动相关领域基础研究工作的开展和水平的提高。

1 稀有气体同位素质谱计工作基本原理

稀有气体同位素质谱计有许多类型, 一般均由进样系统、离子源、质量分析器和检测系统 4 大部分组成, 此外还有电气系统和真空系统支持(图 1)。在稀有气体同位素质谱计工作时, 首先, 通过压碎、加热等各种方法从前期预处理好的样品中提取出待测气体, 随后释放出的待测气体进入进样系统的纯化部分。现有质谱计的纯化系统至少有两级纯化, 纯化部件具体包括海绵钛炉、Zr-Al 吸气泵、液氮温度下的活性炭阱等。海绵钛炉主要吸附烃类、N₂、O₂、H₂、CO₂ 等活性气体, Zr-Al 吸气泵主要吸收

收稿日期: 2005-07-15; 修回日期: 2006-03-01

基金项目: 国家重点基础研究发展规划项目二级课题“扬子地块西缘大面积低温成矿系统”(G1999043200); 中科院知识创新项目“中国南方大陆岩石圈拉张及其成矿作用”(KZCX3-SW-125)

第一作者简介: 李兆丽(1976—), 女, 博士生, 主要从事稀有气体地球化学、矿床地球化学和流体地球化学研究。

E-mail: lizhaoli3@tom.com

H₂、N₂ 和其它活性气体, 液氮温度下的活性炭阱主要吸收 Ar。纯化后的气体进入离子源, 在离子源中, 待测样品的气体分子发生电离, 加速并聚焦成束。目前常用电子轰击法产生离子。具有一定能量的离子束被导入主体为一扇形磁铁的质量分析器, 在质量分析器中, 根据不同荷质比的离子在同一磁场下偏转角度不同的物理学原理, 离子被分成不同质量数的离子束。最后, 待分析离子束通过特别的狭缝后, 重新聚焦落到检测系统的接收器上并收集起来。离子接收器与放大测量装置相连, 借助计算机等相配套的应用设施可得到稀有气体各种同位素的比值或含量。为了提高测量精度, 要求交替测量待测样和标准样的同位素比值并将两者加以比较。

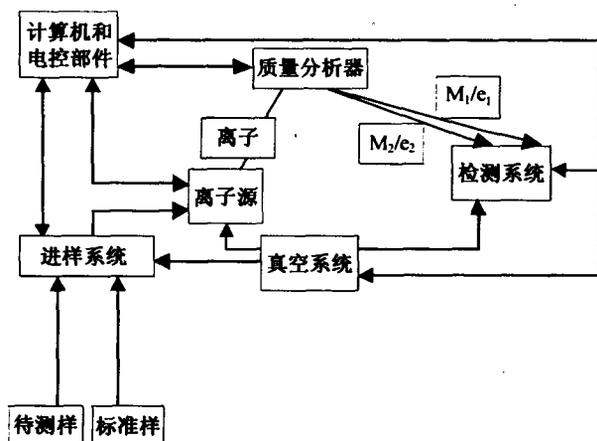


图 1 稀有气体同位素质谱计工作原理简图

Fig. 1. Sketch showing the working principle of noble gas isotope mass spectrography.

2 研究现状

稀有气体同位素质谱计在国外研制与应用都开展得较早。在国内, 只有 NG-1000 型 ³He/⁴He 比值质谱计与 NG-2 型稀有气体质谱计是我们自行研制的^[9]。稀有气体同位素在示踪地壳现代流体、陨石等方面在国外已经形成了一套较为完整与成熟的分析方法。近几年为适应国家基础研究的需要, 稀有气体同位素地球化学的研究工作在国内也取得了迅速的发展。

2.1 稀有气体同位素质谱计研究现状

20 世纪初, Thomson^[10]最早发现了 Ne 的不同同位素。根据这个发现, Dempster^[11]和 Aston^[12]制造了第一台专用于测定稀有气体同位素相对丰度的

机器。20 世纪 40 年代, Nier^[13]设计的稀有气体质谱计给出了大气中稀有气体的准确组成。而相隔不久, Reynolds^[14]发明的静态真空质谱计则奠定了现代稀有气体研究的基础, 为稀有气体同位素的准确测量提供了强大的技术支撑, 使稀有气体地球化学的研究工作在近 50 年来取得了迅速的发展, 获得了行星及地球各圈层中不同源区稀有气体浓度和同位素组成的各具特色的基础性数据^[15]。目前投入使用的稀有气体同位素质谱计主要有: NG-2、NG-1000、RGA10、MM1200、MI 1201 IG、MAP215、MM3000、MM5400、VG3000、VG5400 等型号。

孔令昌等^[16]在 1990 年及 1995 年分别成功研制了 NG-2 型稀有气体质谱计和 NG-1000 型 ³He/⁴He 比值质谱计, 其分辨本领分别为 >230 (5% 峰高处) 和 770 左右。两台质谱计的离子光学原理相同, 纯化系统相似, 但进样量有所差别。虽然两台质谱计的测试精度相对国外同类稀有气体质谱计的还较低, 有待进一步改进, 但是它们填补了长期以来我国不能自行研制稀有气体同位素质谱计的空白, 促进了我国稀有气体质谱计研制工作的发展和进步。

RGA-10 及 MM1200 稀有气体质谱计是目前主要用于定年的两台质谱计。由英国 VSS 公司生产的 RGA-10 气体质谱计, 主要用于矿物和岩石常规 K-Ar 定年和 Ar-Ar 阶段加温定年。如王松山等^[17]采用 RGA-10 质谱计静态扫描, 在国内外首次对南大别超高压变质带中的绿辉石进行 Ar-Ar 定年, 提出了绿辉石 Ar-Ar 年龄谱难以支持加里东期和前加里东期超高压变质的观点。近几年发展起来的激光显微探针 ⁴⁰Ar/³⁹Ar 定年法是 ⁴⁰Ar/³⁹Ar 定年法的一种, 它不仅具有常规 K-Ar 和 Ar-Ar 定年法的所有优越性, 又把地质测年从宏观领域扩展到微观领域, 具有常规 K-Ar 和 Ar-Ar 定年法不具备的优点^[18]。目前 MM1200 稀有气体质谱计的应用主要在于其与激光器连用, 利用 ⁴⁰Ar/³⁹Ar 微区连续激光质谱定年方法, 揭示一些矿物的微区年龄^[19-22]。

乌克兰产 MI 1201 IG 稀有气体同位素质谱计, 其电子倍增器分辨率为 1200, 法拉第杯分辨率为 760。实验时, ³He 用电子倍增器接收, ⁴He 用法拉第杯接收。它与分辨率大于 700, 能将 ³He⁺与 HD⁺完全分开, 且分析误差一般 <10%^[23]的 MAP215 全金属稀有气体质谱计相比, 其仪器配置及性能相对落后。而改进后的 MAP215-50 稀有气体质谱计新添加了一个可移动的法拉第杯接收器和一个可调整的

收集隙缝,因此它能够同时测量 ^{40}Ar 和 ^{39}Ar 及具有比MAP215质谱计更高的分辨率。MI 1201 IG、MAP215及MAP215-50稀有气体质谱计目前主要用于测定固体样品中某种(主要是He)或某几种稀有气体同位素组成,而在MAP215质谱计基础上进行配置完善的MM3000稀有气体同位素质谱计,通过对其部件、样品处理系统及质谱计性能校准能力的进一步改进,实现了可分析任一样品中He, Ne, Ar, Kr和Xe同位素的目标。上述几种质谱计都可以测定固体样品中的稀有气体同位素组成,但由英国Micromass公司制造的MM5400磁偏转静态真空质谱计,是目前用于固体样品中稀有气体同位素比值测量的主要质谱计之一。MM5400质谱计具有高分辨率、高灵敏度、低渗透率和低背景值的特点。其熔样炉比以前的质谱计更耐高温,气体处理系统更优化,主机与处理系统的真空度也大大地提高(主机动态真空可达 $4.0 \times 10^{-8}\text{Pa}$ 以下,处理系统真空可达 $5.0 \times 10^{-7}\text{Pa}$ 以下^[24])。

由Jean-Baptiste等^[25]设计的VG3000稀有气体质谱计,具有全自动化的进样系统,并且特别安装了用于提取He及去除氙的装置,可测定自然界各种水样中的He同位素组成。而改进后的VG3000质谱计,除了水样,也可用于气体样品^[26]及热液硫化物^[5]等样品中He同位素的测定。由英国VG公司制造的VG5400质谱计,具有超高真空、高分辨率、高灵敏度、静态分析、用样少的特点,不仅可用于水样^[27-28],而且可用于各种固体样品^[29-33]及天然气^[34]的稀有气体同位素比值测量。VG5400质谱计基本代表了稀有气体质谱计现今发展的最高水平,在全球范围内都得到了广泛的认可与应用,为稀有气体同位素的准确测量提供了强大的技术支撑,有力地促进了稀有气体地球化学的发展。目前,改进的VG5400(MS II)也已投入使用,如J. Park等^[35]在日本东京大学用改进的VG5400稀有气体质谱计测定了火星陨星样品的He、Ne、Ar、Kr和Xe同位素组成。

2.2 在地球化学中的应用研究现状

人们利用稀有气体同位素质谱计,对地壳现代流体、陨石等已经进行了广泛的研究,获得了一批有益的数据;对各种岩矿样品、地质灾害的研究,随着仪器精度的提高、测量技术的进步,近些年来也取得了迅速的发展。以下就稀有气体质谱计在气

体样品、固体样品、水样、同位素定年及地质灾害五方面的应用现状作一概述。

2.2.1 在各种气体样品中的应用

稀有气体同位素质谱计在气体样品中的应用,主要是指在油气^[8,15,36]研究中的应用。与国外相比,我国的天然气稀有气体同位素分析技术虽存在着因外围设备不配套等(如主机都缺少四极质谱和低温泵等外围设备)原因造成的测试项目少等问题,但数据是准确、可靠的,具有国际可比性^[34],并且在某些方面还达到了世界先进水平。如,因空气的Ar浓度比天然气的Ar浓度高2~3个量级,所以在Ar同位素准确测量时必须减少和防止空气Ar对样品Ar的污染。资料显示,国内外的一些有关实验室还没有很好地完善该项实验技术。而孙明良^[15]建立了高真空、低漏率和低本底的天然气进样系统,成功地解决了实验室分析过程中空气Ar对天然气样品Ar的污染,获得了天然气中 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 的准确值。

2.2.2 在各种固体样品中的应用

稀有气体同位素质谱计在固体样品中的应用,除了研究较早的陨石等地外样品,主要是对近些年才发展起来的固体矿床中岩矿样品的分析应用。在国外,利用稀有气体同位素质谱计已经成功研究了一些矿床^[4,33],为探索矿床成因和形成机制、指导找矿提供了一批有价值的信息。因国外在此方面的研究起步早,加之仪器设备先进,所以在实验方法和测量技术方面已比较完善。在国内利用稀有气体同位素质谱计研究固体样品,继胡瑞忠等^[37]、毛景文等^[38]研究的一批典型矿床之后,呈现出迅猛的发展势头,促使相配套的实验技术也取得了快速的发展。如叶先仁等^[39]针对“分步加热法”和“压碎加热熔融法”从岩石矿物中提取稀有气体时仍存在的不足,首次在国内利用激光的集束性和高能性来抽提固体样品中的气体,取得了很好的效果。孙明良等^[40]则打破人们通常用高温熔融、热爆裂、机械破碎等方法从固体样品流体包裹体中提取稀有气体的常规,应用真空电磁破碎装置,成功提取了盐岩颗粒中气液包裹体中的气体组分。

2.2.3 在各种水样中的应用

水样包括大气降水、地表水和各种地下水。在

国外, 适合测定水样中稀有气体同位素组成的质谱计型号多, 配套设施完善, 实验技术先进且数据可靠。如 Inguaggiato 等^[28]利用 VG5400-TFT 质谱计, 采用一种新发现的测试技术对意大利 Stromboli 活火山区的热水和大气饱和水进行了 He 同位素组成测试, 获得了一批重现性及准确度都比以往好的数据。在国内除了孙明良^[41]使用特制的玻璃瓶采集水样, 利用 VG5400 质谱计对测量某些水样中稀有气体同位素组成的分析方法进行过探讨, 还未见其它报导。

2.2.4 在同位素定年方面的应用

在同位素定年方面的应用, 主要是指利用稀有气体同位素质谱计对各种样品的 K-Ar、Ar-Ar 同位素定年。K-Ar 定年法曾是国内外应用最广和测定年龄数据最多的一种技术方法, 但由于过剩 Ar 和 Ar 丢失的普遍发现, 使其应用面临着严重挑战。目前, Ar-Ar 定年法是国内外很流行的一种定年方法。由于仪器更新较慢, 设施落后等原因, 造成我国在 Ar-Ar 定年实验技术方面与国外还有一些差距, 但研究者利用现有的仪器和条件, 在诸多方面取得了可喜的进步。如李池等^[42]报导了中国科学院广州地球化学研究所科研协作单位科研人员共同研制了英制 MM1200 质谱计通用接口及配套应用软件, 成功地改造了原数据系统终端, 加快了样品测试速度, 提高了数据的准确性; 桑海清^[43]报导了对 RGA-10 质谱计的改进, 使该仪器灵敏度、真空度及仪器的综合指标比过去有了较大改善, 获得了更加准确的测试数据。激光显微探针 Ar-Ar 定年法是 Ar-Ar 定年法的一种, 80 年代后迅速发展起来的激光质谱微区 Ar-Ar 分析技术, 可测定不易大量获取样品的年龄, 还可测定在岩石样品中不同结构位置上填充的矿物年龄及矿物晶体中同位素的条带分布等^[44], 在国内外获得了广泛应用^[20-21, 45-47]。

2.2.5 在地震等灾害方面的应用

在预测地震方面, 国内外一直以氦的观测与研究为主体。因 He 可能是映震最灵敏的元素, 所以近年来利用稀有气体同位素质谱计, 对火山或断裂构造活动区的稀有气体(特别是 He) 同位素组成进行的观测与研究越来越受到重视, 且在国外已进行了一些有价值的探索^[48-51]。在国内, 通过对稀有气体同位素(特别是 He) 的监测, 研究者也积累了一

些在预测地震等灾害方面的重要资料。如孔令昌等^[16]和王广才等^[52]对我国部分断裂构造活动区进行的地震预报研究, 朱铭等^[53]通过 He、Ar 的发射与煤层应力变化关系来进行地质体灾害预测与评价。

3 存在的问题及发展趋势

3.1 在稀有气体同位素质谱计方面

目前, 高精密度高灵敏度的稀有气体同位素质谱计不断出现。但即使是现在最先进的稀有气体同位素质谱计也存在易受外界湿度、温度等影响, 实验程序复杂及检测系统灵敏度相对较低等缺陷。对现有的稀有气体质谱计来说, 都存在因其本身及外界条件引起的各方面的不足: (1) 应用范围窄。如稀有气体质谱计的型号很多, 但真正适合于测试样品流体包裹体内稀有气体同位素组成的仪器并不多。这是因为大多实验室都没有做到同一质谱计主机配备有各种进样系统, 未能充分发挥主机的功能。

(2) 系统稳定性差。如由于质谱计磁场很难做到各个区域均匀一致, 所以离子束不可避免地要经过磁铁的不均匀部位, 造成离子散射现象, 导致灵敏度下降。(3) 系统误差还没有得到很好的校正。如针对由固体同位素质谱计检测系统中放大器之间放大倍数不同和各个法拉第杯接收效率不同而带来的系统误差, 魏兴俭^[54]虽进行过详细探讨并获得了较好的效果, 但存在的不确定度还远不能满足某些含量很低的气体组分的高准确度测量的要求。

针对存在的问题, 今后应加强稀有气体同位素质谱计配套设备的研制, 拓展质谱计实验样品的种类; 采取更多积极有效的措施来减小因系统稳定性造成的对检测数据的影响; 研制开发出构造更合理的质谱计, 探索更多简单实用的校正方法来减小实验的系统误差。

3.2 在应用方面

高技术含量稀有气体同位素质谱计的不断出现及激光-质谱计连用技术的发展, 促进了稀有气体地球化学研究工作的迅速进展。虽然利用稀有气体同位素质谱计已广泛研究了各种地学样品, 成功探讨了一些地球化学问题。但在很多领域, 由于分析技术落后及地质问题本身的复杂性, 质谱计的应用受到了限制。如, 由于 Xe 等重稀有气体具有稳定性大、运移扩散比 He 小得多及测量时空气污染

比 Ar 轻的特点,所以在对天然气的研究中具有极大的研究价值。但因为重稀有气体在分析技术上的难度而使此项研究几乎近于空白。如前面所述,研究已经发现 He 可能是映震最灵敏的元素,且用灵敏度很高的质谱法可以检测出地球上所有气体中的 He 含量,但由于监测点地质条件特殊及仪器的原因,使现有稀有气体质谱计不能在震情监测领域得到广泛应用。并且,由于国际上只有少数几个国家可以生产稀有气体同位素质谱计,价格又十分昂贵,

所以在区域上也限制了它的应用范围。

稀有气体同位素质谱计的充分应用需要与其相配套测试技术的同步发展。因此,优化已有的分析技术,探知应用上还存在的难点和空白,是稀有气体同位素质谱计得以在更广领域应用的必不可少的条件。另外,还应加快研制性能好且价格合理稀有气体质谱计,以满足基础研究和实际应用的要求。

参 考 文 献

- [1] 王先彬,刘刚,陈践发,等.地球内部流体研究的若干关键问题[J].地学前缘,1996,3(3-4):105-118
- [2] 李兆丽,胡瑞忠,彭建堂,等.稀有气体同位素示踪成矿古流体研究进展[J].地球科学进展,2005,20(1):57-63
- [3] 徐永昌,沈平,刘文汇,等.天然气中稀有气体地球化学[M].北京:科学出版社,1998:1-227
- [4] Simmons S F, Sawkins F J, Schlutter D J. Mantle-derived helium in two Peruvian hydrothermal ore deposits[J]. Nature, 1987, 329: 429-432
- [5] Baptiste P J, Fouquet Y. Abundance and isotopic composition of helium in hydrothermal sulfides from the East Pacific Rise at 13° N[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1996, 60: 87-93
- [6] Bella F, Biagi P F, Caputo M, et al. Helium content in thermal waters in the Caucasus from 1985 to 1991 and correlations with the seismic activity[J]. Tectonophysics, 1995, 246: 263-278
- [7] 孔令昌,李秋珍,陶京岭.断层逸出气体的 $\delta \text{He}/\text{Ar}$ 值变化与地震活动的关系[J].华北地震科学,1995,13(1):61-64
- [8] Xu Sheng. Mantle-derived noble gases in natural gases from Songliao Basin, China[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1995, 59: 4 675-4 683
- [9] 孔令昌. $^3\text{He}/^4\text{He}$ 比值质谱计的研制与应用[J].矿物岩石地球化学通报,2001,20(4):434-436
- [10] Thomson J J. Rays of positive electricity[J]. Proc Roy Soc London A, 1914, 89: 1-20
- [11] Dempster A J. A new method of positive ray analysis[J]. Phys Rev, 1918, 11: 316-325
- [12] Aston F W. A positive ray spectrograph[J]. Phil Mag ser VI, 1919, 38: 707-714
- [13] Nier A O. A mass spectrometer for isotope and gas analysis[J]. Rev Sci Instrum, 1947, 18: 398-411
- [14] Reynolds J H. High sensitivity mass spectrometer for noble gas analysis[J]. Rev Sci Instrum, 1956, 27: 928-934
- [15] 孙明良.天然气中稀有气体同位素的分析技术[J].沉积学报,2001,19(2):271-275
- [16] 孔令昌,王志敏.用于地质研究与地震监测的稀有气体质谱分析法[J].质谱学报,1998,19(1):54-59
- [17] 王松山,葛宁洁,桑海清,等.多硅白云母过剩 Ar 成因及绿辉石 Ar-Ar 年龄谱意义:以南大别超高压榴辉岩为例[J].科学通报,1999,44(24):2 607-2 613
- [18] 穆治国.激光显微探针 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 同位素定年[J].地学前缘,2003,10(2):301-307
- [19] 季建清,钟大赉,丁林,等.中缅边界那邦基性麻粒岩的两期变质作用及其构造意义[J].岩石学报,1998,14(2):163-175
- [20] York D, Hall C M, Yanase Y, et al. $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating of terrestrial minerals with a continuous laser[J]. Geophys Res Lett, 1981, 8: 1 136-1 138
- [21] Dalrymple G B. The GLM continuous laser system for $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating: description and performance characteristics, new

- frontier in stable isotopic research: laser probes, ion probes, and small sample analysis [J]. *Geol Surv Bull*, 1988, 1890: 89—96
- [22] 胡世玲, 郑祥身, 戴植谟, 等. 南极乔治王岛北海岸 A635 玄武岩激光质谱微区 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 等时年龄[J]. *科学通报*, 1995, 40(16): 1495—1496
- [23] Hu Ruizhong, Burnard P G, Turner G, et al. Helium and Argon isotope systematics in fluid inclusions of Machangqing Copper deposit in west Yunnan Province, China[J]. *Chemical Geology*, 1998, 146: 55—63
- [24] 叶先仁, 吴茂炳, 孙明良. 岩矿样品中稀有气体同位素组成的质谱分析[J]. *岩矿测试*, 2001, 20(3): 174—178
- [25] Jean-Baptiste P, Mantsi F, Dapoigny A, et al. Design and performance of a mass spectrometric facility for measuring helium isotopes in natural waters and for low-level tritium determination by the ^3He ingrowth method[J]. *Applied Radiation and Isotopes*, 1992, 43, 881—891
- [26] Fourre E, Le Guern F, Jean-Baptiste P. Helium isotopes at Satsuma-Iwojima volcano, Japan[J]. *Geochemical*, 2002, 36: 493—502
- [27] Futo I, Molnar M, Palcsu L, et al. Application of a noble gas mass spectrometric system in environmental studies[J]. *Vacuum*, 2001, 61: 441—445
- [28] Inguaggiato S, Rizzo A. Dissolved helium isotope ratios in ground-waters: a new technique based on gas - water re-equilibration and its application to Stromboli volcanic system[J]. *Applied Geochemistry*, 2004, 19(5): 665—673
- [29] Yoshiki Matsumoto, Takuya Matsumoto, Jun-ichi Matsuda, et al. A noble gas study of the Kobe (CK4) chondrite by a stepwise heating method[J]. *Geochemical*, 2002, 36: 341—353
- [30] Noriko Ebisawa, Jisun Park, Keisuke Nagao, et al. Noble gases in Northwest Africa[J]. *Goldschmidt Conference Abstracts*, 2003, A84
- [31] Sachiko Amari, Shiho Zaizen, Jun-ichi Matsuda. An attempt to separate Q from the Allende meteorite by physical methods[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2003, 67(24): 4665—4677
- [32] 李延河, 李金城, 宋鹤彬. 海底多金属结核和富钴结壳的 He 同位素对比研究[J]. *地球学报*, 1999, 20(4): 378—384
- [33] Stuart F M, Burnard P G, Taylor R P, et al. Resolving mantle and crustal contributions to ancient hydrothermal fluids: He-Ar isotopes in fluid inclusions from DaeHwa W-Mo mineralisation, South Korea[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, 59: 4663—4673
- [34] 孙明良, 王宗礼. 天然气中稀有气体同位素测试结果的比对与讨论[J]. *质谱学报*, 2003, 24(2): 377—380
- [35] Park J, Kazaki R, Nagao K. Noble gas studies of martian meteorites[J]. *Proceeding of Lunar and Planetary Science Conference XXXIV*, 2003, 1213
- [36] 刘文汇, 孙明良, 徐永昌. 鄂尔多斯盆地天然气稀有气体同位素特征及气源示踪[J]. *科学通报*, 2001, 46(22): 1902—1905
- [37] 胡瑞忠, 毕献武, Turner G, 等. 马厂箐铜矿床黄铁矿流体包裹体 He、Ar 同位素体系[J]. *中国科学(D 辑)*, 1997, 27(6): 503—508
- [38] 毛景文, 李延河, 李红艳, 等. 湖南万古金矿床地幔流体成矿的氦同位素证明[J]. *地质论评*, 1997, 43(6): 646—649
- [39] 叶先仁, 吴茂炳, 陶明信, 等. 稀有气体同位素的激光探针分析: 技术与应用[J]. *地学前缘*, 2003, 10(2): 293—300
- [40] 孙明良, 陈践发. 真空电磁破碎器粉碎盐岩颗粒及稀有气体同位素组成测量的实验研究[J]. *沉积学报*, 1998, 16(1): 103—106
- [41] 孙明良. 水中氦同位素的质谱分析[J]. *质谱学报*, 1995, 16(1): 34—38
- [42] 李池, 戴丽思, 蒲志平, 等. 激光探针质谱和数据系统在光片上测定单颗粒矿物 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 年龄的应用[J]. *地球化学*, 1997, 26(3): 12—19
- [43] 桑海清. RGA-10 质谱计的改进及在 K-Ar、Ar-Ar 同位素定年中的应用[J]. *质谱学报*, 2002, 23(4): 241—247
- [44] 李维华. 激光探针-质谱计联用测定稳定同位素[J]. *分析测试仪器通讯*, 1996, 6(2): 90—92
- [45] Dalrymple G B, Duffield W A. High precision $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating of oligocene rhyolites from the Mogollon-Datil volcanic field using a continuous laser system[J]. *Geophys R L*, 1988, 15: 463—466

- [46] 戴潼谟, 蒲志平, 许景荣, 等. 连续激光探针质谱 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 法测定单矿物颗粒年龄[J]. 地球化学, 1995, 24(4): 334—340
- [47] 刘正宏, 徐仲元, 杨振升. 内蒙古大青山逆冲推覆构造带中泥质板岩激光微区 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 年龄[J]. 中国地质, 2003, 30(3): 293—296
- [48] Craig H, Lupton J E, Marti K, et al. Helium isotope ratios in Yellowstone and Lassen park volcanic gases[J]. Geophys Res Lett, 1978, 5: 897—900
- [49] Rao G V, Reddy G K, Rao R U M, et al. Extraordinary helium anomaly over surface rupture of September 1993 Killari earthquake, India[J]. Current Science, 1994, 66(12): 933—938
- [50] Yuji Sano, Naoto Takahata, George Igarashi, et al. Helium degassing related to the Kobe earthquake[J]. Chemical Geology, 1998, 150(1-2): 171—179
- [51] Virk H S, Walia V. Helium/radon precursory signals of Chamoli Earthquake, India[J]. Radiation Measurements, 2001, 34(1-6): 379—384
- [52] 王广才, 张作辰, 汪民, 等. 延怀盆地地下热水与稀有气体的地球化学特征[J]. 地震地质, 2003, 25(3): 421—429
- [53] 朱铭, 周瑞光, 尹代勋, 等. 煤层应力变化与 He、Ar 发射关系[J]. 中国科学(D 辑), 2002, 32(6): 479—490
- [54] 魏兴俭. 固体同位素质谱计多接收器校正技术[J]. 质谱学报, 2002, 23(3): 188—190

REVIEW ON NOBLE GAS ISOTOPE MASS SPECTROGRAPH AND ITS APPLICATION IN GEOCHEMISTRY

LI Zhao-li^{1,2}, HU Rui-zhong¹, PENG Jian-tang¹, BI Xian-wu¹

(1. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 2. Graduate School, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract

Noble gas isotope mass spectrograph can determine most of noble gas isotope ratios and abundances according to the principle that the ions with different charge-to-mass ratios have different off-angles in the same magnetic field. Advances in noble gas isotope mass spectrograph and its application in gas samples, solid samples, water samples, isotope dating and disaster control are summarized in this paper. Some difficulties and the developing tendency of noble gas isotope mass spectrography and its application in geochemistry are discussed, too.

Key words: noble gas; isotope; mass spectrograph